

УДК 543.51; 543.27

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ГЕКСАФТОРИДЕ УРАНА С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

*А.В.Сапрыгин, В.М.Голик, В.А.Калашников, Б.Г.Джаваев, О.В.Елистратов*

*Уральский электрохимический комбинат*

*624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2*

*czl@ueip.ru*

Описаны методики определения содержания и состава примесей в гексафториде урана с помощью газовой масс-спектрометрии. Методики разработаны и используются в Центральной заводской лаборатории Уральского электрохимического комбината. Приводятся различные методы концентрирования примесей, используемые для увеличения чувствительности масс-спектрометров. Большинство методов защищены патентами РФ.

Определение содержания примесей в гексафториде урана (ГФУ) является необходимой и неотъемлемой составляющей как системы контроля качества товарного гексафторида урана, так и системы масс-спектрометрического технологического контроля процесса центробежного производства урана-235. Такая необходимость, с одной стороны, вызвана жесткими требованиями отечественных технических условий ТУ 95.2523-94 "Урана гексафторид сырьевой субликатного производства", ТУ 95.466-83 "Урана гексафторид от 1,0 % до 5,0 % обогащения по изотопу урана-235" и международных спецификаций ASTM C787-96 "Урана гексафторид сырьевой для обогащения", C996-96 "Урана гексафторид, обогащенный до 5 % по урану-235". С другой стороны, контроль примесей в ГФУ непосредственно в межкаскадных и отборных технологических потоках разделительного производства позволяет обеспечивать высокий уровень надежности и эффективности работы центробежного оборудования.

Зародившись в конце 40-х годов вместе с самим производством получения обогащенного урана система масс-спектрометрического контроля и в настоящее время занимает передовые позиции среди различных методов анализа, используемых в Центральной заводской лаборатории УЭХК. Так, например, более чем в 20 технологи-

ческих потоках гексафторида урана с помощью газовой масс-спектрометрии осуществляется круглосуточный контроль ГФУ на изотопный состав и содержание примесей. Общее количество масс-спектрометрических анализов, выполняемых за один год только при технологическом контроле, составляет более 120 тыс.

Привлекательность методов газовой масс-спектрометрии (ГМС) в сравнении с другими методами анализа обусловлена тем, что они позволяют определять содержание практически всех летучих примесных соединений в гексафториде урана, что является наиболее актуальным при эксплуатации газового центробежного оборудования. Немаловажную роль при этом также играет простота масс-спектрометрических методов, отсутствие какой-либо подготовки пробы и экспрессность газового анализа.

Однако при всех своих преимуществах методы газовой масс-спектрометрии имеют ряд существенных недостатков. Во-первых, данные методы не могут обеспечить контроль в ГФУ всех примесей (в том числе образующих нелетучие соединения), регламентируемых требованиями ТУ и спецификаций, что делает необходимым развитие и использование и радиометрических, спектроскопических и масс-спектрометрических с индуктивно-связанной плазмой методов анали-

за. Во-вторых, сам по себе газовый масс-спектрометр обладает достаточно низкой чувствительностью: предел обнаружения примесей при прямом (через дозирующий клапан) вводе ГФУ в источник ионов составляет примерно 0,01 % молярных. Этот предел обусловлен величиной максимально возможного давления ГФУ в ионизационной камере источника ионов равной  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  Па, эффективностью получения и регистрации ионов в современных газовых масс-спектрометрах, величиной фонового масс-спектра. Поэтому для использования ГМС при контроле качества ГФУ специалистами ЦЗЛ УЭХК были разработаны и с успехом применяются различные способы концентрирования примесей, методы полного отделения примесей от основного вещества или перевода примесей в другие более легко анализируемые соединения.

Все соединения, присутствующие в гексафториде урана в качестве примесей, условно можно разделить на два класса соединений: неорганические и органические. Отличие в физических и химических свойствах соединений, принадлежащих разным классам, делает необходимым использование различных способов их концентрирования.

По своему происхождению "летучие" примеси в ГФУ также можно разделить на несколько типов. К первому типу можно отнести примеси, присутствующие в урановой руде и образующие летучие фториды при производстве ГФУ: вольфрам, молибден, ванадий, хром и др.

Второй тип включает примеси, которые попадают в гексафторид урана в процессе его получения на сублиматном производстве: хлор, фосфор (если, например, используются методы очистки ГФУ экстракцией на трибутилфосфате), нитрозил и др.

К третьему типу относятся примеси, загрязняющие ГФУ в процессе разделения изотопов урана в разделительных каскадах. Такие примеси являются продуктами взаимодействия ГФУ с конструкционными материалами и газообразными веществами, используемыми в разделительных каскадах или каким-либо образом проникающими в них. К этим примесям можно отнести фтористый водород, частично замещенные фтором углеводороды, фторуглероды и другие.

И, наконец, к четвертому типу примесей в ГФУ относятся соединения, образующиеся при разложении самого  $\text{UF}_6$  или в результате радиоактивного распада атомов урана. Например, при радиоллизе ГФУ образуется фтор. В ГФУ, полученном из регенерированного урана, содержатся

радиоактивные примеси, например, такие как технеций-99.

В целом, все без исключения примеси в гексафториде урана, образующие летучие соединения, могут быть определены с помощью газового масс-спектрометра. При этом ограничение в использовании ГМС может быть обусловлено только низкими уровнями содержания примесей и недостаточной чувствительностью масс-спектрометра.

Ниже приведены описания методов определения примесей в уране и его соединениях, разработанные специалистами ЦЗЛ УЭХК с использованием газовый масс-спектрометрии.

### Методы газовой масс-спектрометрии для определения неорганических примесей в гексафториде урана

Большинство "летучих" неорганических примесей, присутствующих в гексафториде урана, имеют существенно более низкие температуры кипения, чем  $\text{UF}_6$ , и, следовательно, более высокие значения давлений насыщенных паров. Такое отличие в физических свойствах и незначительный уровень содержания примесей в ГФУ позволили специалистам ЦЗЛ УЭХК разработать способы криогенного концентрирования примесей путем частичной конденсации ГФУ.

На рис. 1 представлена принципиальная вакуумная схема предварительного криогенного концентрирования примесей в системе ввода пробы газового масс-спектрометра. Такая система концентрирования примесей получила название стенда концентрирования примесей (СКП).

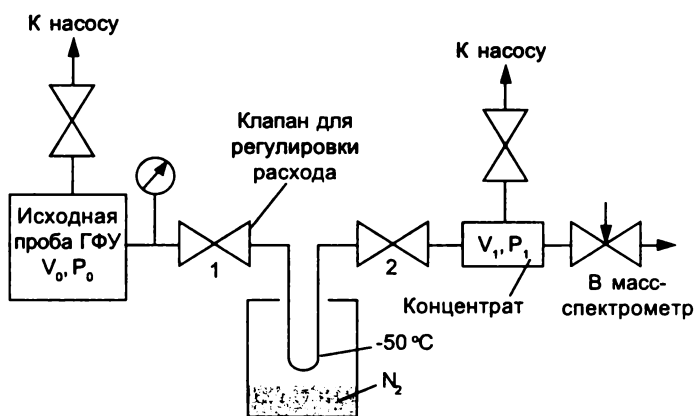


Рис.1. Принципиальная вакуумная схема предварительного криогенного концентрирования примесей путем частичной конденсации ГФУ в форвакуумной области системы ввода пробы масс-спектрометра

В состав вакуумной системы СКП входят: два баллона для исходной и сконцентрированной пробы ГФУ, соответственно, объемом 5 и 0,5 лит-

ра: змеевик, размещенный в сосуде Дьюара над жидким азотом; нагреватель для испарения азота и поддержания температуры змеевика  $(-50 \pm 1)^\circ\text{C}$ ; клапаны для осуществления управления системой.

Перед проведением концентрирования примесей исходная проба ГФУ из технологического потока или проботборной емкости помещается в баллон  $V_0$ . Далее через клапан 1 осуществляется конденсация ГФУ в змеевик с массовым расходом  $\sim 5$  мг/с. После конденсации пробы ГФУ и закрытия клапана 1 проводится испарение части пробы при температуре  $(-50 \pm 1)^\circ\text{C}$  через клапан 2. При этом примеси, находящиеся в газовой фазе ГФУ в змеевике, поступают в баллон  $V_1$ . Конечное давление газа-концентрата в баллоне  $V_1$  определяется давлением насыщенных паров ГФУ при выбранной температуре конденсации и составляет  $\sim 0,08$  мм.рт.ст. Определение содержания примесей в концентрате проводят прямым абсолютным масс-спектрометрическим методом с учетом коэффициента концентрирования.

Теоретическое значение коэффициента концентрирования примесей определяют по формуле:

$$\varepsilon = \frac{V_0 \cdot P_0}{(V_1 + V_{3\text{м}}) \cdot P_{\text{нас}}} \quad (1)$$

где  $V_0$ ,  $P_0$  – объем и давление ГФУ перед началом его конденсации в змеевик, литров и, соответственно, мм.рт.ст.;  $V_1$ ,  $V_{3\text{м}}$  – объемы вакуумной системы (баллона и змеевика), заполненные сконцентрированной смесью, литров;  $P_{\text{нас}}$  – давление насыщенного пара ГФУ при температуре змеевика в момент испарения, мм.рт.ст.

Например, при  $V_0 = 5$  л;  $V_1 + V_{3\text{м}} = 0,6$  л;  $P_0 = 15$  мм.рт.ст. и  $P_{\text{нас}} = 0,08$  мм.рт.ст. (при  $t = -50^\circ\text{C}$ ) получим  $\varepsilon = 1560$ .

На практике реальный коэффициент концентрирования определяют с помощью калибровочных смесей (КС) ГФУ для каждого анализируемого соединения:

$$\varepsilon_i = \frac{C_i^{\text{измер}}}{C_i^{\text{КС}}} \quad (2)$$

где  $C_i^{\text{КС}}$  – содержание примеси в КС;  $C_i^{\text{измер}}$  – измеренное содержание примеси в концентрате прямым абсолютным методом.

Как показали исследования, проведенные в ЦЗЛ УЭХК, необходимость определения коэффициентов  $\varepsilon_i$  для каждой примеси в ГФУ с помощью КС вызвана одним из главных недостатков данного метода анализа – существованием в концентрате (змеевике) частичных сорбционных потерь анализируемых примесей. Эти потери обусловлены процессом “упаковки” молекул примесей, находящихся какое-то время в адсорбированном состоянии на поверхности змеевика или сконденсированного ГФУ, конденсирующимся гексафторидом урана (эффект “вынужденной” абсорбции).

Известно, что адсорбция газов увеличивается с возрастанием температуры кипения газа. Ниже в таблице в качестве демонстрации влияния адсорбции на степень концентрирования примесей приведены значения температур кипения анализируемых соединений и определенные по формуле (2) с помощью КС индивидуальные коэффициенты концентрирования  $\varepsilon_i$ . Теоретический коэффициент концентрирования, определенный по формуле (1), составлял  $\sim 1400$ .

Таблица

Значения температур кипения  $T_{\text{кип}}$  и коэффициентов концентрирования  $\varepsilon_i$  для различных

соединений

Соединение	VOF <sub>3</sub>	UF <sub>6</sub>	ReF <sub>6</sub>	MoF <sub>6</sub>	WF <sub>6</sub>	CrO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	SOF <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	SiF <sub>4</sub>	BF <sub>3</sub>
$T_{\text{кип}}, \text{K}$	753	324,4	306,8	307,0	290,5	301,4	229,3	217,8	177,5	172,8
$\varepsilon_i$	150	-	470	520	750	1300	1350	1350	1350	1350

Разработанный метод концентрирования примесей путем частичной конденсации ГФУ в форвакуумной области системы ввода масс-спектрометра показал большие возможности криогенных методов концентрирования и в течение длительного времени являлся незаменимым средством при контроле содержания примесей в технологических потоках УЭХК. Однако нестабильность коэффициентов концентрирования примесей относительно более высококипящих

соединений, зависимость  $\varepsilon_i$  от содержания в анализируемой пробе ГФУ воздушных примесей, а также от динамики конденсации ГФУ в концентрате явились причинами создания системы криогенного концентрирования примесей в области высокого вакуума масс-спектрометра. Разработанная аппаратура для проведения этого анализа получила название установки концентрирования примесей (УКП).

Установка УКП включает в себя концентратор,

регулятор температуры, вакуумную схему и блок питания. Концентратор размещается между дозирующим клапаном и источником ионов масс-спектрометра. На рис.2 показана конструкция концентратора УКП. Концентратор состоит из двух трубопроводов: для потока азота 2, испаряемого из сосуда Дьюара, и для потока гексафторида урана 1, поступающего через дозирующий клапан

пан 10 в источник ионов. Трубопроводы спаяны между собой по всей длине концентратора сплавом из олова 8. Весь концентратор разбит на пять одинаковых участков. На каждом участке расположены обмотка прогрева 7 и термодатчик 4 (термосопротивление), включенные в электрическую схему термостабилизации. Общая длина концентратора составляет около 70 см.

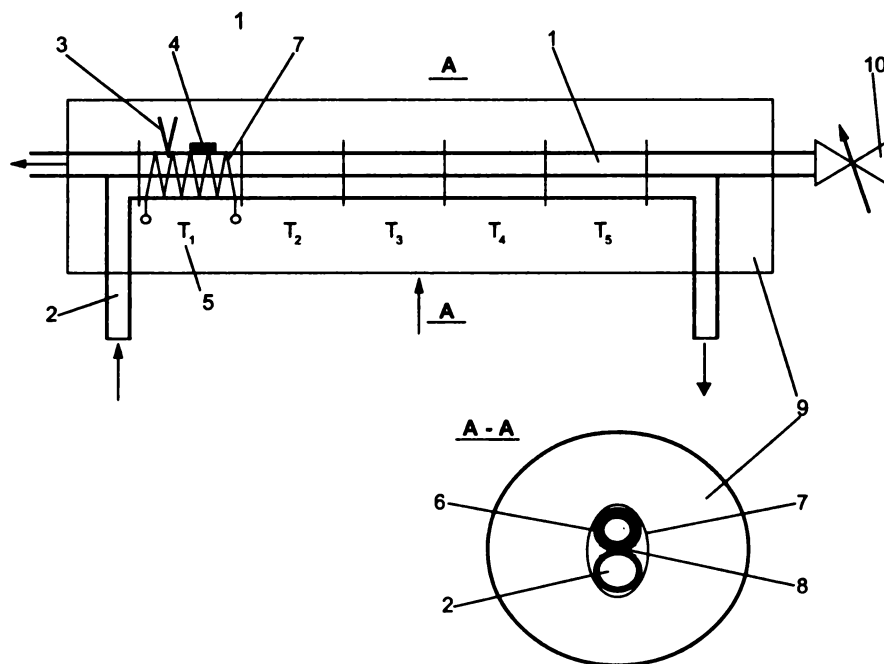


Рис.2. Конструкция концентратора установки концентрирования

Поток газообразного азота охлаждает поверхность трубопровода для гексафторида урана. Регулируя подвод тепла с помощью обмоток нагрева, по всей длине концентратора устанавливают равномерный градиент температур от  $-80^{\circ}\text{C}$  ( $T_1$ ) до  $-50^{\circ}\text{C}$  ( $T_5$ ). Контроль температур осуществляется с помощью пяти термодатчиков медь-константан 3, расположенных на каждом из участков. Весь концентратор помещен в термоизоляционный кожух 9.

Метод определения содержания примесей с использованием УКП является относительным: в масс-спектрометр через установку последовательно вводят пробу и КС. При этом регистрацию интенсивности аналитических линий ГФУ, соответствующих давлению насыщенных паров ГФУ при температуре  $T_1$  ( $-78 \pm -80^{\circ}\text{C}$ ), не производят.

Проведенные в ЦЗЛ УЭХК исследования физико-химических процессов, происходящих в концентраторе, показали, что при создании равномерного градиента температур по всей длине концентратора ( $5 \pm 6^{\circ}\text{C}$  между соседними участками охлаждения, сорбционных по-

терь соединений, имеющих более низкие температуры кипения, чем ГФУ (см. таблицу), не происходит. Для всех анализируемых соединений коэффициент концентрирования имеет одинаковое и постоянное значение (при условии постоянного расхода ГФУ через дозирующий клапан), которое может достигать величины порядка 2000.

Исследованиями, проведенными в ЦЗЛ УЭХК, было также установлено, что в концентраторе могут иметь место процессы взаимодействия более гигроскопичных примесей, таких как трифторид бора, оксифторид и пентафторид фосфора с остатками воды, попадающими в систему, например, при вскрытии концентратора. Для оптимального прохождения через концентратор данных соединений и существенного снижения времени выхода его в рабочее состояние конденсация гексафторида урана в концентраторе проводится на поверхности фторопластовой трубки 6 марки Ф4МБ, плотно вставленной в газовый трубопровод 1, как показано на рис. 2. Трубка из фторопласта, обладающая теплоизоляционными

свойствами, способствует также выравниванию градиента температур по всей длине концентратора и исключает образование локальных низкотемпературных участков.

Разработанный в ЦЗЛ УЭХК метод анализа примесей в ГФУ с использованием установки концентрирования примесей, устройство и принципы работы УКП защищены патентом РФ № 2187799 на изобретение "Способ определения примесей в гексафториде урана и устройство для его осуществления" (Авторы: Сапрыгин А.В., Калашников В.А., Джаваев Б.Г., Залесов Ю.Н., Утев Н.И., Елистратов О.В.) и изложены в отраслевой инструкции на методику анализа ОИ 001.465-99.

Разработанные криогенные методы концентрирования позволяют проводить анализ гексафторида урана на содержание следующих неорганических примесей:  $WF_6$ ,  $MoF_6$ ,  $SiF_4$ ,  $CrO_2F_2$ ,  $BF_3$ ,  $PF_3$ ,  $POF_3$ ,  $SF_6$ ,  $SO_2F_2$ ,  $SOF_2$ ,  $ReF_6$ ,  $HF$ ,  $F_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Ar$ ,  $CO_2$  и др. Предел обнаружения методов для различных соединений составляет от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-6}$  % мол. Относительная погрешность -  $15 \pm 30$  %.

В ЦЗЛ УЭХК в течение длительного времени проводятся исследования условий микрофторирования твердых соединений урана атомарным фтором с целью дальнейшего определения изотопного состава урана и содержания неорганических примесей с помощью газового масс-спектрометра. Так, например, разработан метод определения содержания примесей в твердых соединениях урана, например, в закиси-окиси урана ( $U_3O_8$ ), с помощью которого может быть определено содержание элементов, способных образовывать, как и сам уран, летучие фториды: кремния, фосфора, хрома, молибдена, вольфрама, ванадия, и других.

Данный метод определения примесей в закиси-окиси урана с использованием газового масс-спектрометра заключается в проведении предварительного фторирования анализируемой пробы атомарным фтором непосредственно в вакуумной системе ввода пробы масс-спектрометра, последующем анализе содержания примесей в гексафториде урана, получившемся в результате фторирования, прямым методом и расчете начальной массовой доли примесей в твердых соединениях урана с учетом индивидуальных коэффициентов фторирования для каждого элемента примеси. Данные коэффициенты, количественно характеризующие степень фторирования каждого элемента, определяются на стандартных образцах состава урана для используемого устройства и режима фторирования.

Фторирование соединений урана и примесей проводят в специальном устройстве (реакторе), разработанном в ЦЗЛ УЭХК и приведенном на рис. 3. Реактор состоит из корпуса 1 и крышки 2, изготовленных из коррозионно-стойкой стали. К корпусу реактора приварены два патрубка 9 для подачи фтора в реактор и вывода газообразных продуктов фторирования из него. Внутри корпуса через герметичное сальниковое уплотнение 4 введен электрод 3. Нижняя часть электрода выполнена из никелевой проволоки 8. На дне реактора размещена перфорированная чашечка 7 из коррозионно-стойкой стали, с никелевой сеткой 5, на которую помещается навеска закиси-окиси урана 6. Конструктивно реактор выполнен таким образом, чтобы расстояние между навеской закиси-окиси урана и никелевым электродом было минимальным ( $1 \pm 2$  мм).

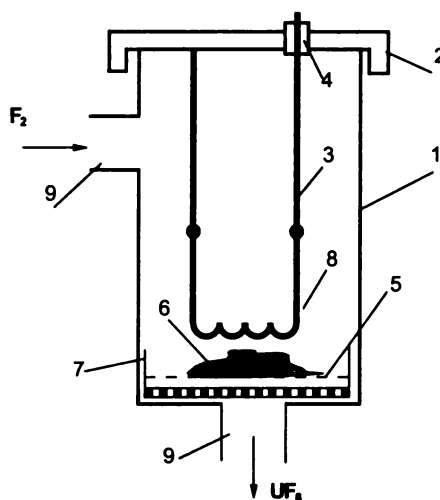
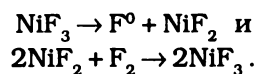
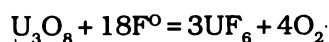


Рис.3. Устройство для проведения фторирования твердых соединений урана атомарным фтором

В данном устройстве реализован известный способ фторирования атомарным фтором, образующемся при температуре  $550 \pm 600$  °С на никелевом катализаторе (электроде) в результате термического разложения фторкомплексов никеля. Нагрев никелевого электрода до заданной температуры осуществляется в результате подачи напряжения на электрод. При этом, например, для трифторида никеля проходят следующие реакции:



Выделившийся атомарный фтор активно реагирует с примесями и с закисью-окисью урана, для которой реакция взаимодействия может быть представлена в следующем виде:



Приведенная конструкция реактора позволяет проводить практически полное фторирование навески закиси-окиси урана массой  $0,05 \pm 0,1$  г в течение  $20 \pm 30$  мин, при расходе фтора через реактор  $0,02 \pm 0,04$  г/мин. Давление фтора в области реактора составляет  $30 \pm 35$  мм.рт.ст. Данная масса навески является достаточной для проведения последующего прямого масс-спектрометрического анализа гексафторида урана, получившегося в результате фторирования.

Проведенные исследования позволили оформить заявку на предполагаемое изобретение "Способ определения содержания примесей в нелетучих соединениях урана, например, закиси-окиси урана, и устройство для его осуществления (рег. №2002125804, приоритет от 27.09.02). Авторы: Сапрыгин А.В., Калашников В.А., Джаваев Б.Г., Залесов Ю.Н., Кострюков А.М., Титова Л.А., Елистратов О.В.

В ЦЗЛ УЭХК был также разработан аналогичный способ фторирования твердых соединений с помощью трифторида кобальта. В основу способа положено свойство  $\text{CoF}_3$  диссоциировать на дифторид кобальта ( $\text{CoF}_2$ ) и атомарный фтор при повышенных ( $350^\circ\text{C}$ ) температурах в обычных условиях и при температуре  $200^\circ\text{C}$  – в вакууме. Для проведения анализа твердые соединения анализируемого вещества, например, урана, смешивают с трифторидом кобальта, предварительно полученным путем фторирования дифторида, и помещают в специальный реактор, в котором сначала проводят дегазацию смеси при температуре  $100^\circ\text{C}$  в вакууме до давления  $10^{-5}$  мм.рт.ст., а затем постепенный нагрев смеси до  $200 \pm 800^\circ\text{C}$  при непрерывном удалении из области реактора продуктов реакции путем конденсации на жидкий азот. Анализ продуктов фторирования проводят после их испарения в систему ввода пробы масс-спектрометра.

Разработанный в ЦЗЛ УЭХК способ анализа состава с помощью газового масс-спектрометра твердых соединений, например, различных минералов, позволил получить патент на изобретение №1798297 "Способ выделения кислорода из минеральных веществ" (приоритет от 18.06.90). Авторы: Котельников Б.Б., Костюкова Л.В., Джаваев Б.Г., Ронкин Ю.Л., Шумилов И.А.

Разработанные способы определения примесей в твердых соединениях урана позволили существенно расширить аналитические возможности методов газовой масс-спектрометрии при контроле состава различных соединений урана.

### **Методы газовой масс-спектрометрии для определения органических примесей в гексафториде урана**

Требования спецификаций и технических условий на обогащенный  $\text{UF}_6$  наряду с неорганическими примесями регламентируют содержание органических соединений, а именно углеводородов, хлоруглеродов и частично замещенных галоидоуглеродов, суммарная молярная доля которых в гексафториде урана не должна превышать 0,01 %. Это ограничение обеспечивает безопасность проведения работ, связанных с расплавом гексафторида урана.

Не менее важно проводить анализ ГФУ на содержание других органических соединений – фторуглеродов ( $\text{C}_n\text{F}_m$ ), средняя молекулярная масса которых значительно превосходит молекулярную массу вышеперечисленных органических соединений и составляет от 500 до 1000 а.е.м.. Несмотря на то, что спецификации и ТУ на природный и обогащенный гексафторид урана не регламентируют содержание таких "тяжелых" фторуглеродов (ФУ), их присутствие в гексафториде урана может оказывать существенное влияние на работу центробежного оборудования, снижая его надежность и ресурсный срок эксплуатации.

Высокая актуальность аналитического контроля гексафторида урана на содержание органических примесей потребовала от специалистов ЦЗЛ УЭХК создания надежных методов анализа. Определение содержания органических соединений было реализовано масс-спектрометрическим методом с использованием хемосорбции гексафторида урана на фтористом натрии.

Известно, что при взаимодействии гексафторида урана с фторидами некоторых элементов происходит адсорбция ГФУ с образованием различных комплексных солей. Наибольшей удельной емкостью при этом обладает фтористый натрий ( $\text{NaF}$ ), величина которой составляет от 2 до 4 г  $\text{UF}_6$ /г  $\text{NaF}$  для порошкообразного соединения и от 0,4 до 0,6 г  $\text{UF}_6$ /г  $\text{NaF}$  для гранулированного  $\text{NaF}$  с величиной гранул  $2 \pm 6$  мм (при давлении ГФУ над  $\text{NaF}$  равным 1 атм.). При адсорбции ГФУ на фтористом натрии образуется комплексное соединение  $2\text{NaF} \cdot \text{UF}_6$ . При этом парциальное давление ГФУ над фтористым натрием при температуре  $100^\circ\text{C}$  составляет менее  $1 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст. При температурах  $350 \pm 400^\circ\text{C}$  происходит практически полная (до 95 %) десорбция ГФУ. Такое поведение ГФУ при взаимодействии с  $\text{NaF}$  позволило осуществить способ концентрирования примесей. Принципиальная вакуумная схема установки концентрирования приведена на рис. 4.

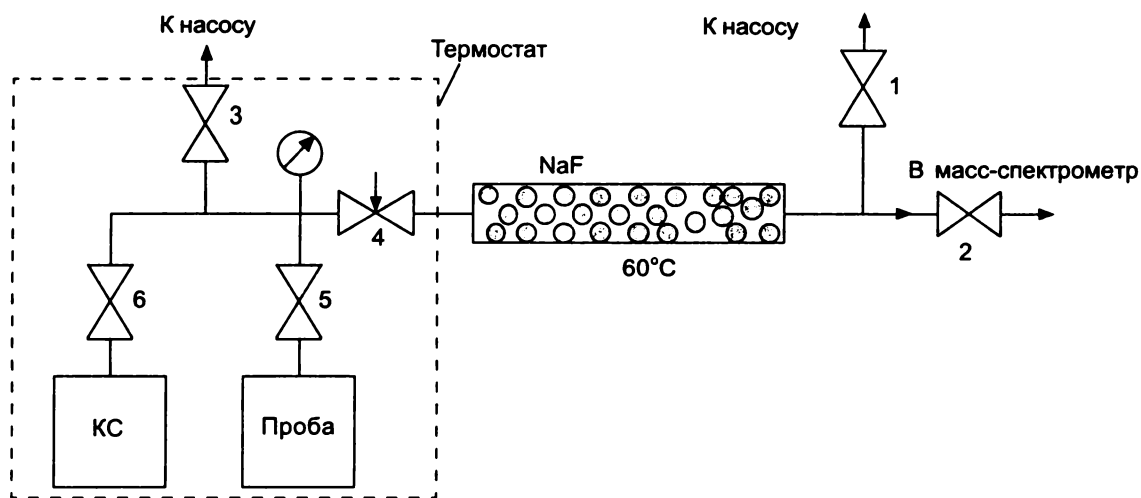


Рис.4. Принципиальная вакуумная схема концентрирования примесей с адсорбцией ГФУ на фтористом натрии

Исследования, проведенные в ЦЗЛ УЭХК, позволили проводить концентрирование примесей в области высокого вакуума масс-спектрометра за дозирующим клапаном путем установки реактора с гранулированным NaF. Средняя масса фтористого натрия, помещаемого в реактор, составляет около 10 г. Для подготовки исходного (нового) NaF к работе последовательно проводят длительную дегазацию при температуре  $300\div 400^\circ\text{C}$ , обработку фтором при той же температуре и несколько циклов сорбции и десорбции гексафторида урана. Оптимальная температура реактора при проведении анализов, при которой величина выходного сигнала ГФУ менее  $10^{-12}\text{A}$ , составляет  $20\div 60^\circ\text{C}$ . При этом "проскок" ГФУ через реактор происходит после 5+6 часов непрерывной работы при расходе ГФУ через дозирующий клапан  $200\div 400\text{ мг/час}$ . Восстановление свойств адсорбционной поверхности проводят при температуре  $400^\circ\text{C}$  с непрерывным удалением ГФУ из объема реактора через клапан 1 при улавливании  $\text{UF}_6$  в азотной ловушке (см. рис. 4).

Исследования, проведенные в ЦЗЛ УЭХК, показали, что "тяжелые" молекулы фторуглеродов ( $\text{C}_n\text{F}_m$ ) обладают высокой сорбционной активностью, что может привести к их существенным сорбционным потерям как в реакторе на поверхности гранул NaF, так и на внутренней поверхности вакуумной системы ввода проб. С целью минимизации сорбционных потерь ФУ при проведении измерений температура реактора составляет  $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ . При этом вся система ввода пробы в масс-спектрометр помещается в термостат с температурой  $60\div 100^\circ\text{C}$ .

Данный метод определения примесей в ГФУ является относительным: через дозирующий клапан и реактор последовательно вводят в масс-

спектрометр калибровочную смесь и пробу. В состав определяемых примесей, кроме органических соединений, входят:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ . Предел обнаружения примесей составляет  $(5\div 10) \cdot 10^{-5}\%$  мол.

На разработанный в ЦЗЛ УЭХК метод определения примесей в гексафториде урана с адсорбцией ГФУ на фтористом натрии оформлена заявка на изобретение "Способ определения содержания примесей в гексафториде урана" (регистрационный №2001118579, приоритет от 04.07.01, решение о выдаче патента от 09.01.03). Авторы: Джаваев Б.Г., Елистратов О.В., Костюкова Л.В., Казанцев М.В.

Разработанный метод позволяет проводить определение всех органических примесей, регламентируемых ТУ, а также фторуглеродов с молекулярной массой до  $800\div 850\text{ а.е.м.}$  Однако определение содержания более "тяжелых" ФУ становится затруднительным вследствие увеличения сорбционных потерь ФУ на поверхности вакуумной системы ввода пробы. В следствие этого специалистами ЦЗЛ УЭХК были разработаны альтернативные методы определения "тяжелых" ФУ.

Одним из разработанных в ЦЗЛ УЭХК новых методов определения содержания фторорганических соединений в гексафториде урана является метод термической деструкции ФУ, основанный на их пиролитическом разложении до перфторметана ( $\text{CF}_4$ ). Данный метод, как и метод концентрирования органических примесей на фтористом натрии, является оригинальным и не имеет аналогов в аналитической практике.

Сущность метода заключается в постепенном разогреве определенной массы ГФУ ( $0,2\div 1,0\text{ г}$ )

в специально разработанном реакторе из никелевой трубки до температуры 900+950 °С. При этом одновременно происходят несколько процессов. Вследствие высокой температуры происходит деструкция органических соединений, в то время как гексафторид урана переходит в тетра- и пентафториды с выделением атомарного фтора. Фтор, в свою очередь, взаимодействует с углеродом, образовавшимся в результате деструкции органических соединений, и образует перфторметан.

Реактор размещают непосредственно в системе ввода пробы газового масс-спектрометра, с помощью которого прямым методом анализа проводят определение содержания  $\text{CF}_4$  в смеси продуктов химических реакций и газовой выделений материалов реактора. В газообразных продуктах пиролиза присутствуют: углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ); окись углерода ( $\text{CO}$ ); фтористый водород ( $\text{HF}$ ); тетрафторид кремния ( $\text{SiF}_4$ ) и перфторметан ( $\text{CF}_4$ ). Иногда в небольших количествах присутствуют трифторид бора ( $\text{BF}_3$ ), кислород ( $\text{O}_2$ ) и гексафторид урана ( $\text{UF}_6$ ). Основу смеси составляют  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , выделяющиеся из материала реактора (никеля) в результате его разогрева.

Проведенные в ЦЗЛ УЭХК исследования показали, что только в никелевом реакторе возможен полный перевод органических соединений во фторметан, так как никель является катализатором происходящих химических реакций: при взаимодействии с ГФУ образуется трифторид никеля ( $\text{NiF}_3$ ), который разлагается до дифторида с образованием атомарного фтора.

Количество образовавшегося  $\text{CF}_4$  пропорционально начальному количеству фторуглеродов, присутствующих в пробе ГФУ. При этом расчет начальной концентрации ФУ в гексафториде урана проводят с учетом массы присоединенного фтора.

Аналитические характеристики метода анализа зависят, главным образом, от конструкции и материала реактора. При отсутствии углерода в конструкционных материалах предел обнаружения ФУ в ГФУ достигает значения ~0,5 ppm. Погрешность анализа – не более 30 %.

Недостаток разработанного метода определения содержания ФУ в ГФУ заключается в том, что образовавшийся перфторметан может являться результатом термической деструкции и фторирования не только фторуглеродов, но и других органических примесей, присутствующих в ГФУ, например, галоидоуглеводородов. Поэтому результатом разработанной методики анализа является определение общего содержания углерода в гексафториде урана. Однако

метод может быть успешно использован для аттестации калибровочных смесей ГФУ с ФУ после их приготовления, в которых в качестве органических примесей присутствуют только фторуглероды.

Описанный метод определения перфторуглеродных примесей в ГФУ защищен патентом РФ № 2154028 "Способ определения содержания перфторуглеродных соединений в гексафториде урана" (приоритет от 23.07.99). Авторы: Б.Г. Джаваев, О.В. Елистратов, Л.В. Костюкова.

Использование газовой масс-спектрометрии не ограничивается проведением только количественного анализа ГФУ на содержание примесей. Возможно также определение состава и средней молекулярной массы некоторых органических примесей в ГФУ. Известно, что некоторые атомы и молекулы способны в свободном состоянии присоединять добавочный электрон, имеющий тепловую энергию, и превращаться в отрицательный ион. В источнике ионов газового масс-спектрометра электроны достигают тепловых скоростей при величине ионизирующего напряжения от 0 до 10 В. Количество образовавшихся отрицательных ионов для различных веществ зависит от свойств молекул вещества (энергии сродства к электрону, типов связей атомов в молекуле и др.) и существенно меньше количества положительных ионов, получаемых при ионизации газа более быстрыми электронами с энергией в несколько десятков электрон-вольт.

Галогенсодержащие соединения имеют в отличие от других соединений большое сечение образования отрицательных ионов. Кроме того, электрическая прочность многих галогенсодержащих соединений определяется их способностью захватывать тепловые электроны и образовывать долгоживущие отрицательные молекулярные ионы. Это свойство данного типа соединений позволило реализовать на газовом масс-спектрометре типа МИ-1201 разработанную в ЦЗЛ УЭХК методику определения состава и средней молекулярной массы галогенсодержащих примесей, в частности, фторуглеродов и фторуглеводородов в ГФУ.

В системе ввода пробы масс-спектрометра проводят концентрирование фторуглеродов путем хемосорбции ГФУ на фтористом натрии. В источнике ионов на молекулы ФУ воздействуют тепловыми электронами с энергией 0,5+1,5 эВ. При этом в результате резонансного захвата электронов образуются, в основном, отрицательные молекулярные ионы ФУ. Среднюю молекулярную массу ФУ определяют по формуле:



$$M_{C_n F_m} = \frac{\sum_{i=1}^k I_i \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k I_i}, \quad (3)$$

где  $I_i$  - величина выходного сигнала, соответствующая молекулярному иону с массой  $M_i$ ;  $k$  - количество пиков молекулярных ионов в масс-спектре.

Предел обнаружения фторуглеродов, имеющих в сравнении с другими соединениями более высокий выход отрицательных ионов, данным методом анализа составляет не менее  $5 \cdot 10^{-3}\%$  мол., что примерно в 100 раз больше, чем при получении и регистрации положительных ионов (при регистрации ионов на детекторе Фарадея с использованием входного сопротивления номиналом  $10^{12}$  Ом). При использовании вторичного электронного умножителя чувствительность метода может быть увеличена на 1+2 порядка, вследствие того, что фоновый масс-спектр при отрицательной ионизации является минимальным или даже совсем отсутствует.

Сравнительно недавно в ЦЗЛ УЭХК был разработан новый метод определения фторорганических примесей в гексафториде урана с помощью хромато-масс-спектрометра, в котором анализируемая проба непосредственно через газовый хроматограф поступает в источник ионов газового масс-спектрометра. Разработка нового метода анализа была вызвана, в первую очередь, необходимостью определения содержания и состава ФУ в гексафториде урана на сверхнизком уровне -  $10^{-5} + 10^{-6}\%$  мол.

В данном случае анализируемой пробой является не сам ГФУ, а некоторый экстрагент, содержащий анализируемые фторорганические примеси и полученный в результате предварительной подготовки пробы. Пробоподготовка заключается в проведении гидролиза определенной массы ГФУ и последующей экстракции содержащихся в растворе уранилфторида ( $UO_2F_2$ ) органических примесей с помощью различных экстрагентов, например, фреона-113 ( $C_2F_3Cl_3$ ) или четыреххлористого углерода ( $CCl_4$ ). Небольшая часть полученного экстракта (~2 мкл) вводится в хроматографическую колонку, в которой происходит отделение пробы от основного количества экстрагента и разделение ее на отдельные компоненты, поступающие в ионный источник в различные промежутки времени.

Источник ионов может быть использован как для получения положительных ионов методом электронного удара, так и для получения отри-

цательных ионов, например, методом химической ионизации. При химической ионизации (ХИ) в ионизационную камеру источника ионов одновременно вместе с пробой вводится газ-реагент (метан, изобутан, ксенон и др.). Давление газа-реагента в области ионизации достигает 1 мм. рт. ст. В результате ион-молекулярных реакций фторуглеродов с ионами газа-реагента образуются молекулярные отрицательно заряженные ионы анализируемых примесей.

Регистрация масс-спектров ФУ в заданном массовом диапазоне (500+1300 а.е.м.) проводится через короткие промежутки времени в течение всего времени анализа. При этом результатом анализа являются масс-спектр отрицательных ионов, усредненный за все время анализа, и хроматограмма - зависимость полного (суммарного) регистрируемого ионного тока от времени анализа.

Хроматограмма используется для определения количества ФУ в анализируемой пробе. Для этого площадь хроматографического пика, полученного при анализе экстракта пробы, сравнивают с площадью хроматографического пика, полученного при анализе калибровочного раствора (КР) фреона-113 с ФУ. В качестве калибровочных растворов используют специально приготовленные растворы фреона-113 с известным содержанием ФУ. Расчет концентрации ФУ в экстракте пробы проводят по формуле:

$$C_{пр} = \frac{S_{пр}}{S_{кр}} C_{кр}, \text{ (мкг/мл)}, \quad (4)$$

где  $C_{кр}$  - концентрация ФУ в калибровочном растворе, мкг/мл;  $S_{пр}$ ,  $S_{кр}$  - площади хроматографических пиков на хроматограммах, полученных при проведении анализа, соответственно, экстракта пробы и калибровочного раствора.

Расчет массовой доли фторуглеродов в гексафториде урана, выраженной в единицах ppm, проводят по формуле:

$$C_{ФУ в ГФУ} = \frac{C_{пр} \cdot V_{эк}}{C_{ГФУ}} \text{ (ppm)}, \quad (5)$$

где  $C_{пр}$  - концентрация ФУ в экстракте пробы, мкг/мл;  $V_{эк}$  - объем экстрагента (фреона-113), добавляемого в раствор уранилфторида для экстракции ФУ, мл;  $M_{ГФУ}$  - масса анализируемой пробы гексафторида урана, грамм.

Предел обнаружения фторуглеродов в ГФУ (при массе отобранной пробы 20+50 г) составляет порядка 0,02 ppm, относительная погрешность измерений - 10+20 %. По масс-спектру отрицательных молекулярных ионов проводят также анализ

состава и средней молекулярной массы ФУ.

Низкий предел обнаружения примесей в данном методе анализа ФУ обусловлен, главным образом, двумя причинами. Во-первых, в процессе пробоподготовки (экстракции ФУ) происходит концентрирование органических примесей, извлекаемых из достаточно большого объема раствора уранилфторида (возможно также после-

дующее частичное выпаривание экстракта с целью обогащения более тяжелых, чем сам экстрагент, примесей). Во-вторых, фоновый масс-спектр является минимальным ввиду того, что газы-реагенты и носители не образуют отрицательно заряженных ионов. Минимальный фон, в свою очередь, обеспечивает эффективное использование вторичного электронного умножителя.

\* \* \* \* \*

---

*DETECTION OF IMPURITIES IN URANIUM HEXAFLUORIDE BY GAS MASS SPECTROMETRY*

*A.V.Saprygin, V.A.Kalashnikov, B.G.Dzhavaev, O.V.Yelistratov*

*Methods for detection of the content of impurities in uranium hexafluoride by gas mass spectrometry are described. Methods are developed and used in Analytical Center of Ural Electrochemical Integrated Plant. Different techniques for impurities concentration are used to increase the sensitivity of mass spectrometry methods. Most of methods are protected by the Russian Federation Patents.*

---